

19 THE PATENT OFFICE OF JAPAN (JP)
12 OFFICIAL GAZETTE FOR UNEXAMINED PATENTS (A)
11 Disclosure Number 56-135404

51 Int. Cl³ Identification Symbols Intra-Agency File Nos.

A 01 N 43/38 7055-4H

43 Date of publication of application October 22, 1981
Number of Inventions 1
Request for Examination Not requested
(total 6 pages)

54 Title Indole type agricultural and gardening fungicide

21 Application Number 55-39938

22 Filing Date March 27, 1980

72 Inventors

OKADA Masafumi
1625 Sakadzu Kurashiki-shi
Takami Masaaki
1625 Sakadzu Kurashiki-shi
ICHIHARA Yoshihiro
1660 Sakadzu Kurashiki-shi
OMURA Sukeaki
1398-12 Nonoguchi, Mitsugunmitsucho, Okayama-ken

71 Applicant

Kuraray Co. Ltd.
1621 Sakadzu Kurashiki-shi

74 Agent

Attorney HONDA Ken

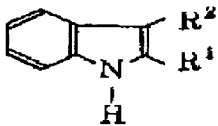
Specification

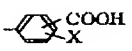
1. Title of Invention

Indole type agricultural and gardening fungicide

2. Scope of Patent Claim

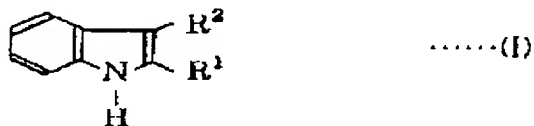
An indole type agricultural and gardening fungicide containing the indole compound represented by the following general formula



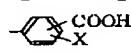
(In the formula, R¹ represents a tertiary alkyl or  (X represents a halogen or a lower alkyl.), R² represents a hydrogen or a lower alkyl.)
as the active ingredient.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to an agricultural and gardening fungicide containing an indole compound represented by the following general formula [1]



as the active ingredient.

In aforementioned formula, R¹ represents tertiary alkyls typified by t-butyl, 1,1-dimethylpropyl, 1,1-dimethylbutyl or  (here X represents a halogen typified by chlorine, bromine, fluorine, or a lower alkyl typified by methyl, ethyl, propyl, butyl.) R² represents a hydrogen or a lower alkyl typified by methyl, ethyl, propyl, butyl.

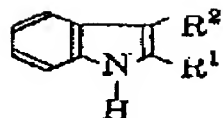
In the past, numerous agents such as organic phosphorus agents or organic chlorine agents have been developed as agricultural and gardening fungicides. These agents have brought about massive increases in crop yields, but they have also been responsible for such problems as soil contamination, chemical damage to crops, toxicity in humans resulting from accumulated use, and residue that have recently come to the fore. In addition, bacterial strains have developed resistance to quinoxaline and benomyl, agricultural and gardening fungicides that hitherto have had high activity, and these issues have led to restrictions on the use of these agents. Accordingly, the development of agricultural and gardening fungicides that could control various types of plant pathogens while avoiding aforementioned problems has been strongly desired in the industry.

In recent years, the manifestation of control of plant pathogens by compounds having an indole framework has been reported. Examples include indoles [consult J. Antibiotics, Vol. 27, No. 12, pp. 987-988 (1974)], 3-phenylindole indole and derivatives thereof [consult J. Agric. Food Chem., Vol. 23, No. 4, pp. 785-791 (1975)], and 3-indole acetic acid [consult Can. J. Microbiol., Vol. 15 No. 7, pp. 713-721 (1969)], but these compounds have not exhibited high control of

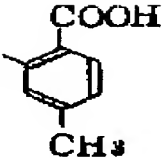

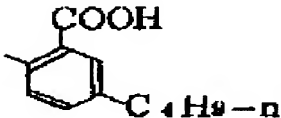
various types of plant pathogenic bacteria and have not always been satisfactory as agricultural and gardening fungicides.

The inventors have examined the antimicrobial activity of a broad range of compounds in order to develop a novel agricultural and gardening fungicide, the results of which have revealed that indole compounds represented by aforementioned general formula [I] have outstanding antimicrobial activity against various types of plant pathogenic bacteria, including those that cause rice blight, Helminthosporium leaf spot, sheath blight, Sphaerotheca fuliginea (Powdery mildew) in cucumbers, anthracnose, Plasmopara viticola (Downy mildew), cabbage blight, Sclerotinia sclerotiorum (Sclerotinia rot) in beans, and red rust blight in wheat, that they have high antimicrobial activity with a broader antibacterial spectrum than aforementioned known indole compounds, and that they induce little chemical damage to crops, which culminated in the agricultural and gardening fungicide pursuant to the present invention.

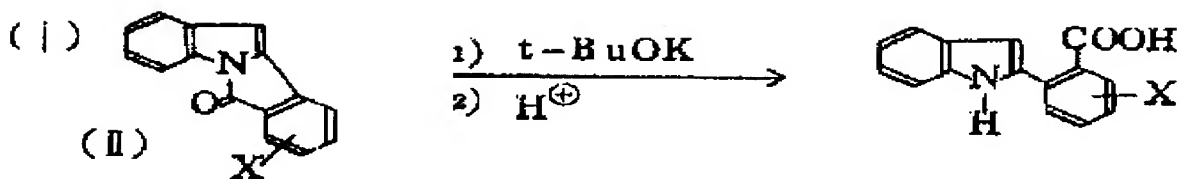
Typical examples of the indole compound indicated by aforementioned general formula [I] are presented below.



Compound number	R ¹	R ²	Elemental analysis	
			Measurement (theoretical value)	
1		H	C : 66.21 (66.31)	H : 3.60 (3.71)
			O : 11.63 (11.78)	N : 5.09 (5.16)
			Cl : 13.01 (13.05)	
2		H	C : 56.81 (56.99)	H : 3.20 (3.19)
			O : 10.01 (10.12)	N : 4.40 (4.43)
			Br : 25.09 (25.27)	
3		H	C : 70.39 (70.58)	H : 3.91 (3.95)
			O : 12.30 (12.54)	N : 5.41 (5.49)
			F : 7.19 (7.44)	

4		H	C : 76.22 (76.48) H : 5.10 (5.21) O : 12.68 (12.73) N : 5.53 (5.57)
5		H	C : 76.35 (76.48) H : 5.09 (5.21) O : 12.67 (12.73) N : 5.50 (5.57)
6		H	C : 77.60 (77.79) H : 6.41 (6.53) O : 10.67 (10.91) N : 4.59 (4.77)
7	-C (CH ₃) ₃	H	C : 82.98 (83.19) H : 8.69 (8.73) N : 8.01 (8.08)
8	-C (CH ₃) ₃	-CH ₃	C : 83.23 (83.37) H : 9.01 (9.15) N : 7.39 (7.48)
9	-C (CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	H	C : 83.29 (83.37) H : 9.09 (9.15) N : 7.41 (7.48)

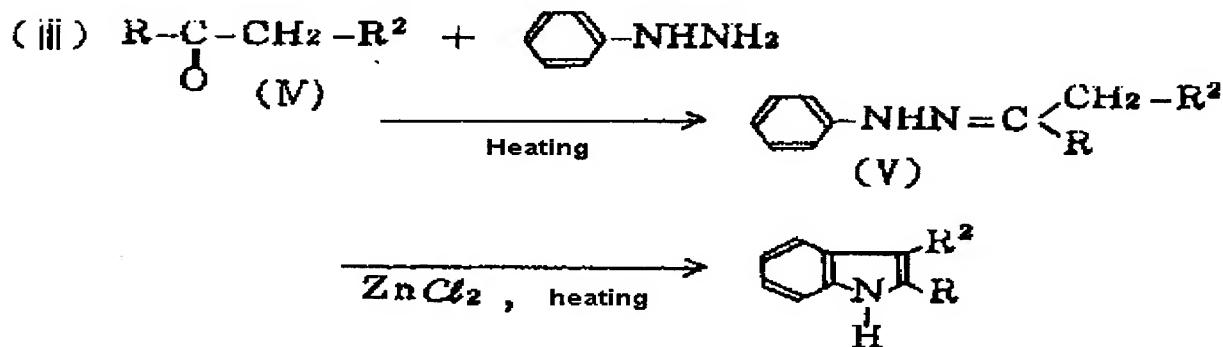
The indole compound presented in aforementioned general formula [I] can be easily produced by methods (i) to (iv) below.



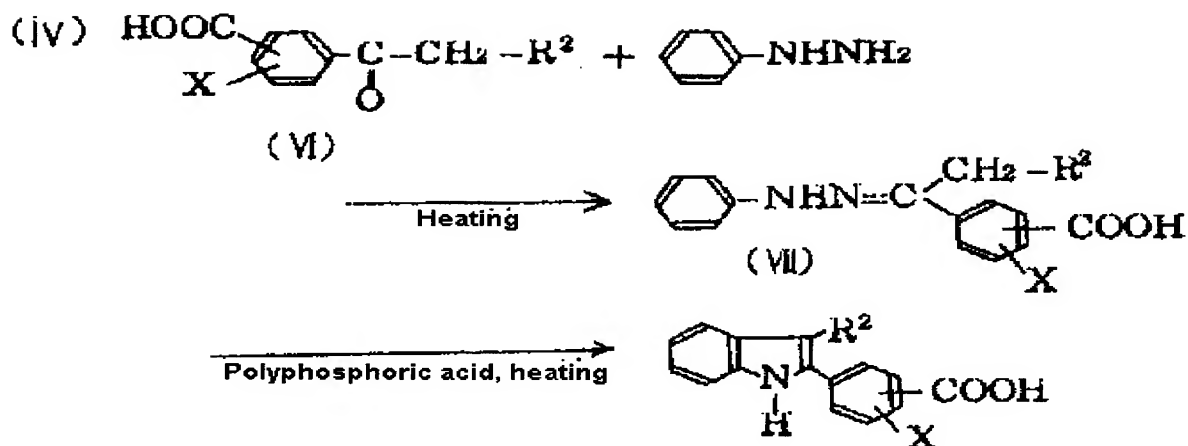
(In the formula, X has the same significance as in general formula [I], t-Bu signifies t-butyl.)



(In the formula, R represents a tertiary alkyl.)



(In the formula, R² has the same significance as in general formula [I], while R represents a tertiary alkyl.)



(In the formula, R^2 and X have the same significance as in general formula [I])

In aforementioned method (I), the compound represented by general formula [II] is treated with potassium t-butoxide, followed by treatment with acid. Method (II) is accomplished by the Madelung method in which anilides represented by general formula [III] are treated with alkali condensing agents such as sodium metal or n-butyl lithium. Method (III) is accomplished by the Fisher Indole synthesis method in which phenyl hydrazone represented by general formula [V] is derived through reacting the compound represented by general formula [IV] with phenyl hydrazine under heating, followed by heating said hydrazone in the presence of zinc chloride. Method (IV) is accomplished by the Fisher Indole synthesis method in which phenyl hydrazone represented by general formula [VII] is derived by reacting the compound represented by general formula [VI] with phenyl hydrazine under heating, followed by heating said hydrazone in the presence of polyphosphoric acid.

The agricultural and gardening fungicide pursuant to the present invention may consist only of the indole compound represented by general formula [I] (one, two or more types), or one, two or more types of adjuvants for said indole compounds that are commonly used in the production of agricultural agents may optionally be added along with inert carrier to complete the drug product in the form of granules, powder, tablets, hydrates, emulsions, oils, sprays, or mist. Inert carriers may be in liquid or solid form. Permissible liquids include common organic solvents typified by benzene, toluene, xylene, methyl naphthalene, solvent naphtha, kerosene,

dimethylformamide, dimethylsulfoxide, dimethylacetamide, methanol, ethanol, ethylene glycol, pyridine, acetonitrile, cellosolve, freon, halogenated hydrocarbons, lower fatty acid esters, acetone, methyl ethyl ketone, and cyclohexane, while solid carriers include talc, clay, kaolin, bentonite, acid clay, diatomaceous earth, calcium carbonate, calcium phosphate, and nitrocellulose. Adjuvants include emulsifiers, dispersants, and dispersion stabilizers. Comparative examples of adjuvants include polyoxyethylene alkylaryl ether, alkylaryl polyoxyethylene glycol ether, alkylaryl sulfonate, higher alcohol sulfuric acid esters, and alkyl dimethylbenzyl ammonium halides among nonionic, anionic, cationic surfactants, lignin sulfonate, stearates, polyvinyl alcohol, CMC, starch, acacia, but the present invention is not restricted to these.

The blending proportions in the drug product of the indole compound represented by aforementioned general formula [I] may be suitably altered as required, but for conventional powder, granules, tablets or oils, the active principals would comprise 0.1 to 10% of the total while they would comprise 10 to 90% of the total for emulsifiable liquids or hydrates. The treatment concentration would fluctuate with the type of useful crop, the cultivation state, weather conditions, the severity of any blight and the tendency for such development, but the concentration when using liquids would commonly be 500 to 2000 ppm as the active principal.

In addition, one, two or more types of fertilizers, soil enhancers, insecticides, fungicides, or herbicides may be blended or used jointly in a range that does not adversely affect the effects of the active principal of the agricultural and gardening fungicide pursuant to the present invention.

The agricultural and gardening fungicide pursuant to the present invention manifests marked extermination effects of various types of plant blights. It is suitable for protecting paddy-field rice, cultivated crops, fruits, agricultural crops, forestry shoots or trees against attack from pathogens. For example, the fungicide pursuant to the present invention can continuously protect against rice blight caused by *Pyricularia oryzae*, which is the most serious crop blight in Japan, as well as against symptoms of *Cochliobolus miyabeanus*, which has been difficult to prevent in the past. In addition, it can protect against various types of plant pathogenic bacteria, including those that cause rice blight, *Sphaerotheca fuliginea* (Powdery mildew) in cucumbers, anthracnose, *Plasmopara viticola* (Downy mildew), cabbage blight, *Sclerotinia sclerotiorum* (*Sclerotinia* rot) in beans, and red rust blight in wheat. Another major benefit is that chemical damage against useful crops is not observed in the range of concentrations that are used when applying

the agricultural and gardening fungicide pursuant to the present invention.

Synthesis examples, working examples and trial examples of compounds in which the agricultural and gardening fungicide pursuant to the present invention is the active ingredient are presented below.

"Parts" signify weight parts in the working examples. The compound numbers correspond to representative examples (1) to (9) of the indole compound represented by aforementioned general formula [I].

Synthesis Example 1

Synthesis of 2-(2-carboxy-5-methylphenyl) indole [compound (4)]

A total of 0.23 g of 3-methyl-6-oxo-6H-isoindolo [2,1-a] indole type was added to 50 ml of t-butanol, followed by the addition of 1 g of potassium t-butoxide and conduct of a reaction for 12 hours at 80°C under stirring in a nitrogen atmosphere. The resulting reaction mixture was added to a large quantity of water, followed by neutralization with dilute hydrochloric acid and filtration of the precipitating solid. The solid was then recrystallized with benzene to yield 0.15 g of yellow crystal of 2-(2-carboxy-5-methylphenyl) indole [melting point 143-144°C].

Compound (1) [melting point 167-168°C] was derived by the same method as in synthesis example 1.

Synthesis Example 2

Synthesis of 2-t-butyl indole [compound (7)]

A total of 1.6 g of o-toluidine, 0.1 g of cupric oxide and 0.6 g of sodium metal were added to 5 ml of tetralin and stirred for 2 hours at 200°C. That was followed by the addition of 1.9 g of pivaloyl-o-toluidide at a temperature of 130 to 150°C and stirring for 1 hour. The temperature of the resulting reaction mixture was set at 200°C, followed by the dropwise addition of 50 ml of tetralin and removal of the o-toluidine. Cooling was followed by the addition of water to the reaction mixture, filtration of insoluble material, washing of the resulting organic layer with water and extraction with concentrated hydrochloric acid. The extract was diluted with water and the precipitating crystals were filtered off. Recrystallization with methanol yielded 1.2 g of 2-t-butyl indole [melting point 77°C] as yellow/white crystals.

Synthesis Example 3

Synthesis of 2-t-butyl-3-methylindole [compound (8)]

A total of 5.6 g of t-butyl ethyl ketone and 6 g of phenyl hydrazine were reacted for 1 hour at approximately 100°C, followed by removal of the low-boiling point material from the resulting reaction mixture under vacuum. A total of 10 g of zinc chloride was added to the residue and heated at 75°C for 30 minutes under stirring, followed

by heating for 30 minutes at 120°C. Cooling was followed by the addition of 100 ml of ether and 200 ml of dilute hydrochloric acid to the reaction mixture and stirring overnight. The ether layer was washed with water, followed by drying with anhydrous magnesium sulfate and distillation under vacuum to yield 4.3 g of 2-t-butyl-3-methylindole as a 120-122°C/0.1 mmHg fraction.

Working Example 1

Hydrate

compound (1)	50 parts
sodium alkyl sulfate	5 parts
diatomaceous earth	45 parts

These were uniformly mixed and pulverized to yield a hydrate of 50% active ingredient. This was diluted to the predetermined concentration with water before use and then dispersed.

Working Example 2

Emulsifiable liquid

compound (1)	20 parts
xylene	40 parts
cyclohexane	35 parts
polyoxyethylene phenyl ether	5 parts

These were mixed and dissolved to yield an emulsifiable liquid of 20% active ingredient. This was diluted to the predetermined concentration with water before use and then dispersed.

Working Example 3

Powder

compound (1)	2 parts
talc	98 parts

These were uniformly mixed and pulverized to yield a powder of 2% active ingredient. This was dispersed as is in use.

Trial Example 1

Extermination trial on powdery mildew in cucumbers

A predetermined concentration of hydrate produced in the same manner as in Working Example 1 was sprayed over cucumber sprouts grown for approximately 13 days after sowing (breed, Sagami hanbaku) in an inoculation chamber. Drying of the drug liquid was followed by inoculation of powdery mildew. A spore suspension was used in inoculation in which spores that were dropped using a brush into a Petri dish from the leaf surface of cucumbers that developed powdery mildew were prepared with distilled water so that one field of vision (microscope magnification: 150-fold) held approximately five. The inoculated seedlings were stored in a temperature-controlled vinyl house that was isolated, and the number of lesions that developed by approximately the tenth day after inoculation was ascertained.

The extermination value was computed in accordance with the

following expression. The results are presented in Table 1. Ten seedlings were used in each drug treatment section.

$$\text{Extermination value} = \left(\frac{(\text{Lesion No. in untreated section} - \text{Lesion No. in treated section})}{\text{Lesion No. without treatment}} \right) \times 100$$

Table 1

Tested compound	Applied concentration (ppm)	Extermination value (%)	Drug damage
Untreated	—	0	—
Compound (7)	1 0 0 0	9 5	None
Control compound			
(1) Indole (Note 1)	1 0 0 0	4 7	None
(2) 3-methylindole (Note 2)	"	0	"
(3) 3-phenylindole (Note 2)	"	5 4	"
(4) 3-carboxylindole (Note 3)	"	1 0	"
(5) 3-carboxymethylindole (Note 4)	"	7	"
(6) 3-(3-carboxypropyl) indole (Note 3)	"	4	"
(7) 3-cyanomethylindole (Note 5)	"	4 3	"
quinoxaline	6 0	8 8	"

(Note 1): Consult J. Antibiotics, Vol. 27, No. 12, pp. 987-988 (1974)

- (Note 2): Consult J. Agric. Food Chem., Vol. 23, No. 4, pp. 785-791 (1975)
- (Note 3): Consult Meded. Fac. Landbouwwetensch., Rijksuniv. Gent., Vol. 38, pp. 1595-1606 (1973)
- (Note 4): Consult Can. J. Microbiol., Vol. 15, No. 7, pp. 713-721 (1969)
- (Note 5): Consult Phytopathol., Z., Vol. 54, pp. 162-184 (1965)

Trial Example 2

Extermination trial on anthracnose in cucumbers

A predetermined concentration of hydrate produced in the same manner as in Working Example 1 was sprayed over cucumber sprouts grown for approximately 13 days after sowing (breed, Sagami hanbaku) in an inoculation chamber. Drying of the drug liquid was followed by inoculation of anthracnose. A spore suspension was used in inoculation in which anthracnose was incubated in a sweet culture medium, after which the derived spores were prepared with distilled water so that one field of vision (microscope magnification: 150-fold) held approximately 350. The inoculated seedlings were stored overnight under dark in a temperature-humidity controlled chamber at 27°C temperature, 70% humidity, followed by storage for three days under photoirradiation. Subsequently, the severity of disease onset in the cucumber seedlings was ascertained, and the extermination rate was computed in the same manner as in Trial Example 1. The results are shown in Table 2. Ten seedlings were used in each drug treated section.

Table 2

Tested compound	Applied concentration (ppm)	Extermination value (%)	Drug damage
Untreated	—	0	—
Compound (8)	1 0 0 0	9 5	None
Comparative control compounds			
Control compound (1)	1 0 0 0	5 6	None
" (2)	"	3 3	"
" (3)	"	5 1	"
" (4)	"	3 7	"
" (5)	"	1 1	"
" (6)	"	0	"
" (7)	"	1 4	"
T P N	1 2 5 0	8 6	"

Trial Example 3

Extermination trial on rice blight

A predetermined concentration of hydrate produced in the same manner as in Working Example 1 was sprayed over rice seedlings cultivated for approximately 14 days after sowing (each pot holding 7) (breed: Kananabu). Drying of the drug liquid was followed by inoculation of rice blight in an inoculation chamber. The rice blight was inoculated for approximately 13 days in a culture medium and the resulting spores were prepared with distilled water so that one field of vision (microscope magnification: 150-fold) held approximately 100. The inoculated seedlings were stored for 24 hours under dark in a temperature-humidity controlled chamber at 27°C temperature, 90% humidity, followed by storage for six days in a glass greenhouse.

Subsequently, the severity of rice blight in the seedlings was ascertained, and the extermination rate was computed by the following formula. The results are shown in Table 3.

$$\text{Extermination value} = \left(\frac{\text{Lesion No. in treated section}}{\text{Lesion No. in untreated section}} \right) \times 100$$

Table 3

Tested compound	Applied concentration (ppm)	Extermination value (%)	Drug damage
Untreated	—	0	—
Compound (1)	1 0 0 0	1 0 0	None
" (4)	"	9 4	"
" (8)	"	9 9	"
Comparative control compounds			
Control compound (1)	1 0 0 0	0	None
" (2)	"	6 0	"
" (8)	"	0	"
" (5)	"	6 5	"
" (6)	"	6 0	"
ftalide	5 0 0	9 7	"

Trial Example 4

Extermination trial on cabbage blight

Radishes were cut into round disks of 1.5 cm diameter and 1 cm height, followed by immersion for approximately one hour in drug solution prepared in advance to complete inoculation of *Erwinia Carotovora* (cabbage blight). The radishes treated in aforementioned manner were stored in a thermostatic chamber set at approximately 27°C with regulated humidity. Inoculation was followed by collection after 24 hours, at which time the decayed sections were removed under running water. The remaining solids were then surveyed in accordance with the following assessment standards to complete computation of the extermination value.

Assessment standards

0	...	Remainder 1	(Radish disk No.) (n 1)
1	...	# 1 ~ 3/4	(n 2)
2	...	# 3/4 ~ 1/2	(n 3)
3	...	# 1/2 ~ 1/4	(n 4)
4	...	# 1/4 ~ 0	(n 5)
5	...	# 0	(n 6)

$$\text{Extermination value} = \left\{ 1 - \frac{\text{Treated section } (0 \times n_1 + 1 \times n_2 + 2 \times n_3 + 3 \times n_4 + 4 \times n_5 + 5 \times n_6)}{\text{Untreated section } (0 \times n_1 + 1 \times n_2 + 2 \times n_3 + 3 \times n_4 + 4 \times n_5 + 5 \times n_6)} \right\} \times 100$$

Table 4

Tested compound	Immersion concentration (ppm)	Extermination value (%)
Untreated	—	0
Compound (1)	1 0 0 0	9 0
# (4)	#	8 5
Comparative control compounds		
Deian	1 1 0 0	8 5

Applicant Kuraray Co. Ltd.
Agent Attorney HONDA Ken

⑤ Int. Cl.³
A 01 N 43/38

識別記号

庁内整理番号
7055—4H

④ 公開 昭和56年(1981)10月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ インドール系農園芸用殺菌剤

① 特 願 昭55—39938
② 出 願 昭55(1980) 3 月27日
③ 発 明 者 岡田雅文
倉敷市酒津1625
④ 発 明 者 高見正明
倉敷市酒津1625⑤ 発 明 者 市原好博
倉敷市酒津1660
⑥ 発 明 者 大村祐章
岡山県御津郡御津町野々口1398
—12
⑦ 出 願 人 株式会社クラレ
倉敷市酒津1621番地
⑧ 代 理 人 弁理士 本多堅

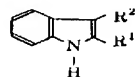
明 細 書

1. 発明の名称

インドール系農園芸用殺菌剤

2. 特許請求の範囲

一般式

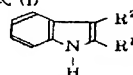


[式中、 R^1 は第3級アルキル基または $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$ 基（ここにXはハロゲン原子または低級アルキル基を挟む。）を挟み、 R^2 は水素原子または低級アルキル基を挟む。]

で示されるインドール系化合物を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式(I)



……(I)

で示されるインドール系化合物を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤に関する。

上記式中、 R^1 は1-ブチル基、1,1-ジメチル

プロピル基、1,1-ジメチルブチル基などの第3級アルキル基または $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$ 基（ここにXは塩素原子、臭素原子、フッ素原子などのハロゲン原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基を挟む。）を挟む。 R^2 は水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基を挟む。

従来、農園芸用殺菌剤として有機リン剤、有機塩素剤など幾多の薬剤が開発され施用されてきた。これらの薬剤は農作物の収量の増大をもたらしてきたが、最近これら薬剤の土壌汚染、植物に対する被害、人畜に対する毒性および残留性などが問題視され、さらには従来高活性な農園芸用殺菌剤として施用されてきたキノキサリン、ペノミルなどに耐性菌が出現するなどにより、これら薬剤の施用が制限されているのが現状である。従つて、産業界においては各種の植物病害に対して防除効果を発揮し、しかも上記の弊害を誘起しない農園芸用殺菌剤の開発が強く望まれている。

最近、インドール骨格を有する化合物が植物病

害に対して防除効果を発揮することが報告されている。例えば、インドール〔J. Antibiotics, 第27巻第12号第987~988頁(1974年)参照〕、3-フェニルインドールおよびその誘導体〔J. Agric. Food Chem., 第23巻第4号第785~791頁(1975年)参照〕ならびに3-インドール酢酸〔Can. J. Microbiol., 第15巻第7号第713~721頁(1969年)参照〕などであるが、これらの化合物は各種の植物病原菌に対して一般に防除活性が高いとはいえず、農園芸用殺菌剤として必ずしも満足のいくものではない。

本発明者らは新しい農園芸用殺菌剤を開発すべく広範囲な化合物についてその抗菌活性を調べた結果、前記一般式(I)で示されるインドール系化合物が稲のイモチ病、ゴマハガレ病、モンガレ病、キヌクリのウドンコ病、タンソ病、ベト病、はくさいのナンブ病、いんげんのキンカク病、小麦のアカサビ病など各種植物病原菌に対して優れた抗菌活性を有すること、かつ上記の公知のインドール系化合物に比較して抗菌スペクトルが広く抗菌

活性が高いこと、しかも農作物に対して被害がないことを見出して、本発明の農園芸用殺菌剤を完成するに至った。

前記一般式(I)で示されるインドール系化合物の代表的なものを挙げると下記のとおりである。

化合物番号	R ¹	R ²	元素分析値
			実測値(理論値)
1		H	C: 66.21(66.31) H: 3.60(3.71) O: 11.63(11.78) N: 5.09(5.16) Cl: 13.01(13.05)
2		H	C: 56.81(56.99) H: 3.20(3.19) O: 10.01(10.12) N: 4.40(4.43) Br: 25.09(25.27)
3		H	C: 70.39(70.58) H: 3.91(3.95) O: 12.30(12.54) N: 5.41(5.49) F: 7.19(7.44)

-3-

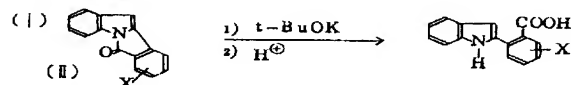
-4-

4		H	C: 76.22(76.48) H: 5.10(5.21) O: 12.68(12.73) N: 5.53(5.57)
5		H	C: 76.35(76.48) H: 5.09(5.21) O: 12.67(12.73) N: 5.50(5.57)
6		H	C: 77.60(77.79) H: 6.41(6.53) O: 10.67(10.91) N: 4.59(4.77)
7	-C(CH ₃) ₃	H	C: 82.98(83.19) H: 8.69(8.73) N: 8.01(8.08)
8	-C(CH ₃) ₃	-CH ₃	C: 83.23(83.37) H: 9.01(9.15) N: 7.39(7.48)
9	-C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	H	C: 83.29(83.37) H: 9.09(9.15) N: 7.41(7.48)

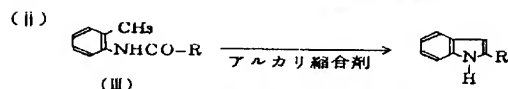
上記一般式(I)で示されるインドール系化合物は

-5-

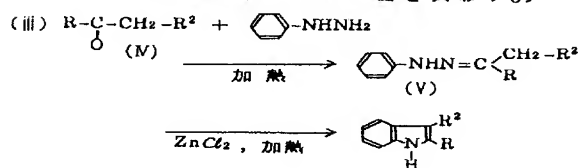
例えば次の方法(i)~(iv)により容易に製造することができる。



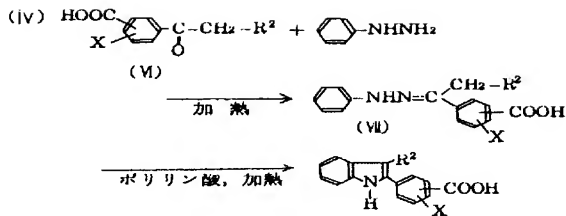
〔式中、Xは一般式(i)におけると同じ意味を有し、t-Buはt-ブチル基を意味する。〕



〔式中、Rは第3級アルキル基を表わす。〕



〔式中、R²は一般式(i)におけると同じ意味を有し、Rは第3級アルキル基を表わす。〕



〔式中、 R^2 および X は一般式(I)におけると同じ意味を有する。〕

上記の方法(i)は、一般式(II)で示される化合物をカリウムヒポキサイドで処理し、ついで酸で処理することにより行なわれる。方法(ii)は、一般式(III)で示されるアニリドを金属ナトリウム、 n -ブチルリチウムなどのアルカリ融合剤で処理するマデルング法に供することにより行なわれる。方法(iii)は、一般式(V)で示される化合物とフェニルヒドラジンを加熱下に反応させて一般式(VI)で示されるフェニルヒドラゾンを得、ついで該ヒドラゾンを塩化亜鉛の存在下に加熱するフィッシャー・インドール合成法に供することにより行な

-7-

セロソルブ、フレオン、ハロゲン化炭化水素、低級脂肪酸エステル、アセトン、メチルエナルケトン、シクロヘキサノンなどの有機溶媒を、固体担体としてはタルク、クレー、カオリン、ベントナイト、酸性白土、珪藻土、炭酸カルシウム、硝酸カルシウム、ニトロセルロース、などを挙げることができる。補助剤としては乳化剤、分散剤、分散安定剤を挙げることができる。補助剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、アルキルアリアルポリオキシエチレングリコールエーテル、アルキルアリアルスルホネート、高級アルコール硫酸エステル、アルキルジメチルベンジルアンモニウムハライドなどの非イオン、アニオン、カチオン系界面活性剤、リグニンスルホン酸塩、ステアリン酸塩、ポリビニルアルコール、CMC、澱粉、アラビアゴムなどを示すことができるが、これらに限定されるものではない。

上記一般式(I)で示されるインドール系化合物の製剤中における配合割合は必要に応じて適宜加

-9-

われる。方法(iv)は、一般式(VI)で示される化合物とフェニルヒドラジンを加熱下に反応させて一般式(VII)で示されるフェニルヒドラゾンを得、ついで該ヒドラゾンをポリリン酸の存在下に加熱するフィッシャー・インドール合成法に供することにより行なわれる。

本発明の農薬用殺菌剤は一般式(I)で示されるインドール系化合物(1種類または2種類以上)のみから成る場合もあるし、また該インドール系化合物の1種類または2種類以上を農薬製剤上の慣用技術に従つて補助剤を添加するかもしれないし、また不活性担体とともに粒剤、粉剤、錠剤、水和剤、乳剤、油剤、噴霧剤、懸濁剤などの形態に製剤化されたものである場合もある。不活性担体は液体、固体のいずれであつてもよく、液体担体としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン、ソルベントナフサ、クロシン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ピリジン、アセトニトリル、

-8-

減されるが、通常粉剤、粒剤、錠剤または油剤とする場合、活性成分として0.1~10%程度、また乳剤または水和剤とする場合は10~90%程度が適当である。処理濃度は有用作物の種類、生育状態、気象条件、被害の発生程度またはその傾向その他の条件によつて変動するが液剤の場合活性成分として通常500~2000ppmの濃度で処理される。

また、本発明の農薬用殺菌剤は活性成分の効果に著しい悪影響を与えない範囲内で、肥料、土壌改良剤、殺虫剤、殺菌剤、除草剤の1種類または2種類以上配合することまたはこれらと併用することができる。

本発明の農薬用殺菌剤は各種植物病害に対して顕著な防除効果を発揮する。本発明の農薬用殺菌剤は水稻、畑作物、果樹、園芸作物、林業苗および木材を病害菌の攻撃から保護するために適用される。例えば、収割稲作の最重要病害とされているイモチ病菌による稲イモチ病および従来防除困難とされている稲ゴマハガレ病菌による穂枯

-10-

症状から楕体を持続的に保護することができる。その他、橘のモンガレ病、キュウリのウドンコ病、タンシ病、ペト病、はくさいのナンブ病、いんげんのキンカク病、小豆のアカサビ病など各種植物病原菌を防除することができる。また本発明の農園芸用殺菌剤の施用に当り、有用作物に対する薬害作用が実用濃度範囲内では観察されないことは大きな利点である。

以下に、本発明の農園芸用殺菌剤の有効成分化合物の合成例、実施例および試験例を示す。なお実施例中、「部」は重量部を意味する。化合物番号は前記した一般式(1)で示されるインドール系化合物の代表例(1)~(9)に相当する。

合成例 1

2-(2-カルボキシ-5-メチルフエニル)インドール〔化合物(4)〕の合成

ヒューブタノール 50 ml に 3-メチル-6-オキソ-6, H-インインドロ〔2, 1-a〕インドール 0.23 g を加え、ついでカリウムヒューブトキサイド 1 g を加えて窒素雰囲気中、80℃で12時間

-11-

晶することにより黄白色結晶として2-ヒューブタノールインドール〔融点77℃〕を1.2 g 得た。

合成例 3

2-ヒューブタノール-3-メチルインドール〔化合物(9)〕の合成

ヒューブタノールエチルケトン 5.6 g とフェニルヒドラジン 6 g とを約100℃で1時間反応させたのち、得られた反応液から減圧下に低沸点物を留去した。その残渣に塩化亜鉛 10 g を加えて攪拌下に75℃で30分間加熱し、ついで120℃で30分間加熱した。放冷後、反応混合物にエーテル 100 ml および希塩酸 200 ml を加えて一夜攪拌した。エーテル層を水洗したのち無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ついで減圧蒸留により120~122℃/0.1 mm Hg 留分として2-ヒューブタノール-3-メチルインドールを4.3 g 得た。

実施例 1

水和剤

化合物(1)	50部
アルキル硫酸ソーダ	5部

-13-

特開昭56-135404(4)

攪拌下に反応を行なった。得られた反応液を大量の水にあげ、希塩酸で中和し、析出する固形物を濾別し、ついで固形物をベンゼンで再結晶することにより黄色結晶として2-(2-カルボキシ-5-メチルフエニル)インドール〔融点143~144℃〕を0.15 g 得た。

合成例 1 と同様な方法により化合物(1)〔融点157~168℃〕を得た。

合成例 2

2-ヒューブタノールインドール〔化合物(7)〕の合成

テトラリン 5 ml にオートルイジン 1.6 g、酸化第2銅 0.1 g および金属ナトリウム 0.6 g を加え、200℃で2時間攪拌した。ついで130~150℃でビパロイル-オートルイダイト 1.9 g を加えて1時間攪拌した。得られた反応液の濃度を200℃とし、これにテトラリン 50 ml を滴下しつつオートルイジンを留去した。放冷後、その反応液に水を加え、不溶分を濾別し、得られた有機層を水洗後、濃塩酸で抽出した。抽出液を水で希釈し、析出する結晶を濾別し、ついでメタノールで再結

-12-

珪藻土

45部

を均一に混合粉砕して有効成分50%の水和剤とし、使用に際しては水で所定の濃度に希釈して散布する。

実施例 2

乳 剤

化合物(1)	20部
キシレン	40部
シクロヘキサン	35部
ポリオキシエチレンフェニルエーテル	5部

を混合溶解して有効成分20%の乳剤とし、使用に際しては水で所定の濃度に希釈して散布する。

実施例 3

粉 剤

化合物(1)	2部
タルク	98部

を均一に混合粉砕して有効成分2%の粉剤とし、使用に際してはそのまま散布する。

試験例 1

キュウリのウドンコ病に対する防除試験

-14-

播種後約13日間生育させたキュウリの幼苗(品種:相模半白)に実施例1と同様にして製造した水和剤の所定濃度液を接種箱内で噴霧散布し、その薬液が乾燥したのち、ウドンコ病菌を接種した。接種に際しては、キュウリ・ウドンコ病罹病葉の葉面から毛筆でシャーレ中に落した分生胞子を蒸留水にて、1視野(顕微鏡倍率:150倍)約5個に調整した胞子懸濁液を用いた。接種後の幼苗は隔離された恒温調節ビニールハウス内に放置し、接種後約10日目に病斑数を調査し、防除仙を次式に従って算出した。その結果を第1表に示す。なお、各薬剤処理区には10本の幼苗を用いた。

$$\text{防除仙} = \left(\frac{\text{無処理区病斑数} - \text{散布区病斑数}}{\text{無処理病斑数}} \right) \times 100$$

第1表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除仙(%)	薬害
無処理	—	0	—
化合物(7)	1000	95	なし

-15-

~721頁(1969年)参照

(注5): Phytopathol. Z., 第54巻第162~184頁(1965年)参照

試験例2

キュウリのタンソ病に対する防除試験

播種後約13日間生育させたキュウリの幼苗(品種:相模半白)に実施例1と同様にして製造した水和剤の所定濃度液を接種箱内で噴霧散布し、その薬液が乾燥したのちタンソ病菌を接種した。接種に際しては、タンソ病菌を予めスリートコーン培地で培養し、得られた胞子を蒸留水にて1視野(顕微鏡倍率:150倍)約350個に調整した胞子懸濁液を用いた。接種後の幼苗は温度27℃、湿度70%以上の恒温恒湿箱中に暗黒下一夜静置後、光照射下に3日間放置した。そののち、キュウリの幼苗の発病程度を調査し、防除仙を試験例1におけると同様にして算出した。その結果を第2表に示す。なお各薬剤処理区には10本の幼苗を用いた。

-17-

比較対照化合物

(1)インドール(注1)	1000	47	なし
(2)3-メチルインドール(注2)	"	0	"
(3)3-フェニルインドール(注2)	"	54	"
(4)3-カルボキシルインドール(注3)	"	10	"
(5)3-カルボキシルメチルインドール(注4)	"	7	"
(6)3-(3-カルボキシルプロピル)インドール(注3)	"	0	"
(7)3-シアノメチルインドール(注5)	"	43	"
キノキサリン	60	88	"

(注1): J. Antibiotics, 第27巻第12号第987~988頁(1974年)参照

(注2): J. Agric. Food Chem., 第23巻第4号第785~791頁(1975年)参照

(注3): Meded. Fac. Landbouwwetensch., Rijksuniv. Gent., 第38巻第1595~1606頁(1973年)参照

(注4): Can. J. Microbiol., 第15巻第7号第713

-16-

第2表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除仙(%)	薬害
無処理	—	0	—
化合物(8)	1000	95	なし
比較対照化合物			
対照化合物(1)	1000	56	なし
" (2)	"	33	"
" (3)	"	51	"
" (4)	"	37	"
" (5)	"	11	"
" (6)	"	0	"
" (7)	"	14	"
T P N	1250	86	"

試験例3

稲イモチ病に対する防除試験

播種後(1ポットあたり7粒)約14日間生育させた稲の幼苗(品種:金剛風)に実施例1と同様にして製造した水和剤の所定濃度液を散布し、その薬液が乾燥したのちイモチ病菌を稲の幼苗に接種箱内で噴霧接種した。接種に際しては、イモチ病菌を予めもみから培地で約13日間培養し、

-18-

得られた胞子を蒸留水で1視野(顕微鏡倍率: 150倍)約100個に調整した胞子懸濁液を用いた。接種後の幼苗は温度27℃、湿度90%以上の恒温恒湿箱中に暗黒下24時間静置後ガラス温室内に6日間放置した。そののち根の幼苗の発病根腐を調査し、防除価を次式に従って算出した。その結果を第3表に示す。

$$\text{防除価} = \left\{ 1 - \left(\frac{\text{処理区病斑数}}{\text{無処理区病斑数}} \right) \right\} \times 100$$

第3表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害
無処理	—	0	—
化合物(1)	1000	100	なし
" (4)	"	94	"
" (8)	"	99	"
比較対照化合物			
対照化合物(1)	1000	0	なし
" (2)	"	60	"
" (4)	"	0	"
" (5)	"	65	"
" (6)	"	60	"
フサライド	500	97	"

-19-

$$\text{防除価} = \left\{ 1 - \frac{\text{処理区} (0 \times n_1 + 1 \times n_2 + 2 \times n_3 + 3 \times n_4 + 4 \times n_5 + 5 \times n_6)}{\text{無処理区} (0 \times n_1 + 1 \times n_2 + 2 \times n_3 + 3 \times n_4 + 4 \times n_5 + 5 \times n_6)} \right\} \times 100$$

第4表

供試化合物	浸漬濃度(ppm)	防除価(%)
無処理	—	0
化合物(1)	1000	90
" (4)	"	85
比較対照化合物		
ブロン	1100	85

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 魁

-21-

試験例4

ハクサイのナンブ病に対する防除試験

ダイコンを直径1.5cm、高さ1cmの円筒形のディスクにうち抜き、予め準備した供試薬液中に約1時間浸漬したのち、ハクサイ・ナンブ病菌(Erwinia Carotovora)を接種した。上記のように処理したダイコンを湿気に保つた状態で約27℃に調節された恒温室に放置した。接種後24時間目に取出し、流水で腐敗部を除去したのち、残った肉形部分を下記の判定基準に従って調査し、その防除価を算出した。その結果を第4表に示す。

判定基準

0 ... 残余部1	(ダイコン・ディスク数) (n1)
1 ... " 1 ~ 3/4	(n2)
2 ... " 3/4 ~ 1/2	(n3)
3 ... " 1/2 ~ 1/4	(n4)
4 ... " 1/4 ~ 0	(n5)
5 ... " 0	(n6)

-20-

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—151505

⑨ Int. Cl.³
A 01 N 47/42
43/38
43/40
43/84

識別記号

庁内整理番号
7142—4H
6347—4H
6347—4H
6347—4H
7242—4C

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

// C 07 D 209/04

(全 16 頁)

⑭ インドール系農薬用殺菌剤

⑯ 特 願 昭54—59473
⑯ 出 願 昭54(1979)5月14日
⑯ 発 明 者 見里朝正
東京都杉並区本天沼3—16—13
⑯ 発 明 者 黄耿堂
朝霞市大字田島185—2
⑯ 発 明 者 岡田雅文
和光市南2—1
⑯ 発 明 者 高見正明
倉敷市酒津1625

⑯ 発 明 者 石黒通裕
倉敷市酒津1625
⑯ 発 明 者 市原好博
倉敷市酒津1660
⑯ 発 明 者 大村祐章
岡山県御津郡御津町野々口1398—12
⑰ 出 願 人 株式会社クラレ
倉敷市酒津1621番地
⑰ 出 願 人 理化学研究所
和光市広沢2番1号
⑱ 代 理 人 弁理士 本多堅

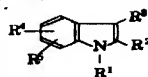
明 細 書


1. 発明の名称

インドール系農薬用殺菌剤

2. 特許請求の範囲

一般式



(式中、R¹は水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基、ベンゾイル基または低級アルキルカルボニル基を表わし、R²は  基(ここにXは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基またはフェニル基を表わし、nは1または2の整数を表わす)、ナフチル基、ピリジル基、フリル基またはチエニル基を表わし、R³は水素原子、ハロゲン原子、フェニル基、ニトロ基、シアノ基、低級アルキル基もしくはベンジル基で

置換されていてもよいアミノ基、低級アルコキシ基、ホルミル基、低級アルキルカルボニル基、カルボキシ基、低級アルコキシカルボニル基、イソチオウレア基、4—ニトロフェニルヒドラゾノメチル基、2—フェニルインドール—3—イルメチル基またはハロゲン原子、フェニル基、シアノ基、低級アルキル基で置換されていてもよいアミノ基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、低級アルキルカルボニル基、カルボキシ基、低級アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ピペリジノ基もしくはモルホリノ基で置換されていてもよい低級アルキル基を表わし、R⁴およびR⁵は各々水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはアミノ基を表わす。ここに、アミノ基、ピペリジノ基およびモルホリノ基は四酸化されていてもよく酸との塩を形成してもよく、カルボキシ基は金属塩またはアミンとの塩を形成していてもよい。)


で示されるインドール系化合物を有効成分として含有する農薬用殺菌剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式(1)



で示されるインドール系化合物を有効成分として含有する農薬用殺菌剤に関する。

上記式中、 R^1 は水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基；ベンジル基もしくは塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されたベンジル基；ベンゾイル基；またはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレリル基などの低級アルキルカルボニル基を表わす。 R^2 は  X_n 基（ここにXは水素原子；塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの低級アルコキシ基；ヒドロキシ基；カルボキシ基；ニトロ基；アミ

-3-

ノ基；シアノ基；またはフェニル基を表わし、 n は1または2の整数を表わす。）、ナフチル基、ピリジル基、フリル基またはチエニル基を表わす。 R^3 は(1) 水素原子、(2) 塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、(3) フェニル基、(4) ニトロ基、(5) シアノ基、(6) アミノ基もしくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ベンジルアミノ基などの低級アルキル基もしくはベンジル基で置換されたアミノ基、(7) メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの低級アルコキシ基、(8) ホルミル基、(9) アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレリル基などの低級アルキルカルボニル基、(10) カルボキシ基、(11) メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などの低級アルコキシカルボニル基、(12) イソプロピル基、(13) 4-ニトロフェニルヒドラゾノメチル基、(14) 2-フェニルインドール-3-イルメチル基、(15) メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アル

-4-

キル基または塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；フェニル基；シアノ基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などの低級アルキル基で置換されたアミノ基；ヒドロキシ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの低級アルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレリル基などの低級アルキルカルボニル基；カルボキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などの低級アルコキシカルボニル基；カルバモイル基；ビベリジノ基；もしくはモルホリノ基で置換された低級アルキル基を表わす。 R^4 および R^5 は各々水素原子；塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの低級アルコキシ基；ニトロ基；またはアミノ基を表わす。ここに、 R^5 、 R^6 および R^7 がアミノ基またはアミノ基を有す

-5-

る場合ならびに R^8 がビベリジノ基またはモルホリノ基を有する基を表わす場合、該アミノ基、ビベリジノ基およびモルホリノ基は四級化されていてもよく、また塩酸、硫酸などの無機酸または酢酸、シユウ酸、安息香酸、トルエンスルホン酸などの有機酸との塩を形成していてもよい。また、 R^2 および R^3 がカルボキシ基またはカルボキシ基を有する基を表わす場合、該カルボキシ基はナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属またはアルキルアミン、アルキルジアミン、置換アニリン、置換ベンジルアミン、ナフチルアミンなどのアミンとの塩を形成していてもよい。

従来、農薬用殺菌剤として有機リン剤、有機塩素剤など幾多の薬剤が開発され施用されてきた。これらの薬剤は農作物の収量の増大をもたらしてきたが、最近これら薬剤の土壌汚染、植物に対する被害、人畜に対する毒性および残留性などが問題視され、さらには従来高活性な農薬用殺菌剤として施用されてきたキノキサリン、ペノミルな

-6-

どに耐性菌が出現するなどにより、これら薬剤の施用が制限されているのが現状である。従つて、産業界においては各種の植物病害に対して防除効果を発揮し、しかも上記の弊害を誘起しない農薬用殺菌剤の開発が強く望まれている。

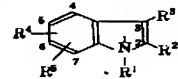
最近、インドール骨格を有する化合物が植物病害に対して防除効果を発揮することが報告されている。例えば、インドール〔J. Antibiotics, 第27巻第12号第987～988頁(1974年)参照〕、3-フェニルインドールおよびその誘導体〔J. Agric. Food Chem., 第23巻第4号第785～791頁(1975年)参照〕ならびに3-インドール酢酸〔Can. J. Microbiol., 第15巻第7号第713～721頁(1969年)参照〕などであるが、これらの化合物は各種の植物病原菌に対して一般に防除活性が高いとはいえず、農薬用殺菌剤として必ずしも満足のいくものではない。

本発明者らは新しい農薬用殺菌剤を開発すべく広範な化合物についてその抗菌活性を調べた結果、前記一般式(1)で示されるインドール系化

-7-

合物が極のイモナ病、ゴマハガレ病、モンガレ病、キュウリのウドンコ病、タンシ病、ペト病、紅くさいのナンブ病、いんげんのカンカク病、小麦のアカサビ病など各種植物病原菌に対して優れた抗菌活性を有し、特にキュウリのウドンコ病に対して卓効を示すこと、かつ上記の公知のインドール系化合物に比較して抗菌スペクトルが広く抗菌活性が高いこと、しかも農作物に対して害がないことを見出して、本発明の農薬用殺菌剤を完成するに至つた。

前記一般式(1)で示されるインドール系化合物の代表的なものを挙げると下記のとおりである。



化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(℃)
1	H		H	H	H	188
2	"	"	"	5-CH ₃	"	134
3	"	"	"	6-CH ₃	"	193

-8-

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(℃)
4	H		H	7-CH ₃	H	117
5	"	"	"	5-Cl	"	195
6	"	"	"	6-Cl	"	187
7	"	"	"	7-Cl	"	110
8	"	"	"	5-OCH ₃	"	158
9	"	"	"	5-OH	"	237
10	"	"	"	5-NO ₂	"	200
11	"	"	"	5-NH ₂	"	231
12	"	"	"	5-Cl	7-Cl	141
13	"	"	"	5-Br	7-Cl	138
14	"		"	H	H	219
15	"		"	"	"	229
16	"		"	"	"	205
17	"		"	"	"	145
18	"		"	"	"	83
19	"		"	"	"	96

-9-

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(℃)
20	H		H	H	H	210
21	"		"	"	"	139
22	"		"	"	"	145
23	"		"	"	"	249
24	"		"	"	"	140
25	"		"	"	"	211
26	"		"	"	"	149
27	"		"	"	"	201
28	"		"	"	"	232
29	"		"	"	"	203
30	"		"	"	"	299
31	"		"	"	"	141
32	"		"	"	"	200
33	"		"	"	"	154

-10-

化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(°C)
34	H		H	H	H	173
35	"		"	"	"	202
36	"		"	"	"	121
37	"		"	"	"	168
38	"		-CH ₃	"	"	93
39	"	"	-Cl	"	"	87
40	"	"	-NO ₂	"	"	241
41	"	"	-CN	"	"	243 (分解)
42	"	"	-CHO	"	"	253
43	"	"	-COCH ₃	"	"	222
44	"	"	-CO ₂ C ₂ H ₅	"	"	158
45	"	"	-CO ₂ H	"	"	168
46	"	"	NH ₂ ²¹	"	"	237 (分解)
47	"	"	-SCNH ₂ I ²¹	"	"	105
48	"	"	-OCH ₃	"	"	180
49	"	"	-CH=NNH ²¹ NO ₂	"	"	279 (分解)

-11-

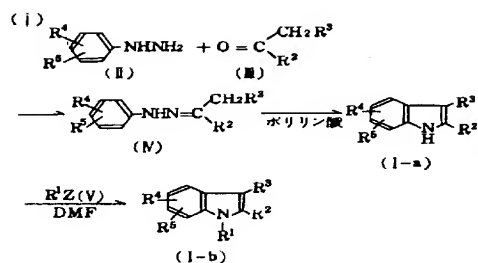
化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(°C)
50	H		-CH ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	125
51	"	"	-CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ ·HCl	"	"	170 (分解)
52	"	"	-CH ₂ N ²¹	"	"	115
53	"	"	-CH ₂ N ²¹ O	"	"	143
54	"	"	-CH ₂ CN	"	"	118
55	"	"	-CH ₂ CO ₂ H	"	"	177
56	"	"	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	"	"	118
57	"	"	-CH ₂ CONH ₂	"	"	138
58	"	"	-CH ₂ CON(C ₂ H ₅) ₂	"	"	114
59	"	"		"	"	184
60	"	"	-CH ₂ -	"	"	118
61	"	"	-CH ₂ OH	"	"	129
62	"	"	-CH ₂ OC ₂ H ₅	"	"	115
63	"	"	-(CH ₂) ₂ Cl	"	"	108
64	"	"	-(CH ₂) ₂ CN	"	"	112
65	"	"	-(CH ₂) ₂ NH ₂	"	"	67

-12-

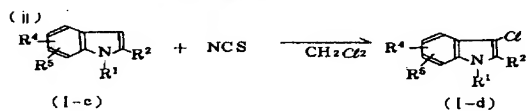
化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	融点(°C)
66	H		-(CH ₂) ₂ N ²¹ ·HCl	H	H	190 (分解)
67	"	"	-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ ·HCl	"	"	169 (分解)
68	"	"	-(CH ₂) ₂ CO ₂ H	"	"	107
69	"	"	-(CH ₂) ₂ Br	"	"	100
70	"	"	-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	"	"	72
71	"	"	-(CH ₂) ₂ N ²¹	"	"	155
72	"	"		"	"	124
73	-CH ₃	"	H	"	"	101
74	-CH ₂ -	"	"	"	"	124
75	-CO-	"	"	"	"	114
76	-COCH ₃	"		"	"	137
77	H	"	-NH-CH ₂ -	"	"	91

上記一般式(1)で示されるインドール系化合物は例えば次の方法(i)～(vii)により容易に製造することができる。

-13-



[式中、R¹、R²、R⁴およびR⁵は一般式(1)に於けると同じ意味を有し、R³は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはフェニル基を表わす。R¹がアセチル基である場合、Zはアセトキシ基を表わし、R¹がアセチル基以外の基である場合、Zはハロゲン原子を表わす。]

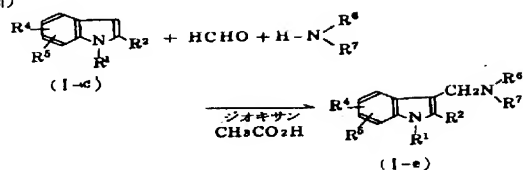


[式中、R¹、R²、R⁴およびR⁵は一般式(1)に於けると同じ意味を有し、R³は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはフェニル基を表わす。R¹がアセチル基である場合、Zはアセトキシ基を表わし、R¹がアセチル基以外の基である場合、Zはハロゲン原子を表わす。]

-14-

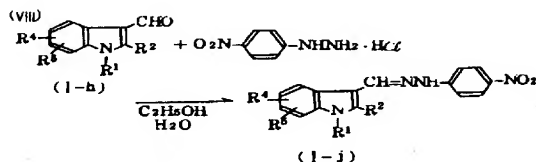
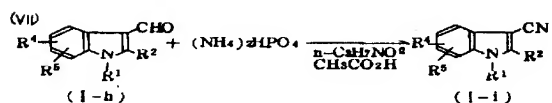
ると同じ意味を有し、NCSはN-クロルコハク酸イミドを意味する。)

(iii)

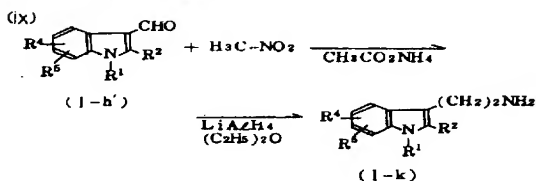


〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式(1)におけると同じ意味を有し、 R^6 および R^7 は各々水素原子もしくは低級アルキル基を表わすか、または R^6 および R^7 はそれらが結合している炭素原子と一緒になってピペリジノ基もしくはモルホリノ基を形成していてもよい。〕

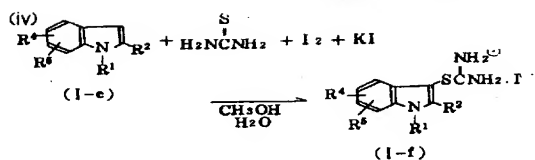
-15-



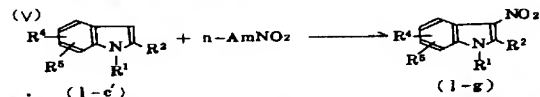
〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式(1)におけると同じ意味を有する。〕



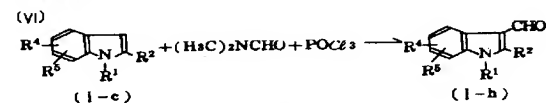
-17-



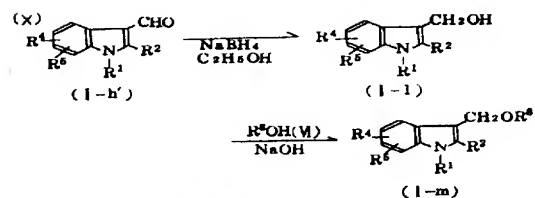
〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式(1)におけると同じ意味を有する。〕



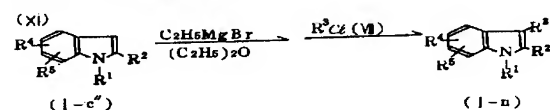
〔式中、 R^1 は一般式(1)におけると同じ意味を有し、 R^2 、 R^4 および R^5 はアミノ基およびアミノ基を有する基である場合を除いて一般式(1)におけると同じ意味を有する。 n-AmNO_2 は亜硝酸n-アミルを意味する。〕



-16-



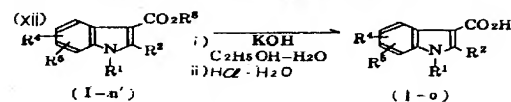
〔式中、 R^1 は水素原子、低級アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基を表わし、 R^2 はニトロ基、シアノ基またはカルボキシル基で置換されたフェニル基である場合を除いて一般式(1)におけると同じ意味を有し、 R^4 および R^5 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはアミノ基を表わし、 R^6 は低級アルキル基を表わす。〕



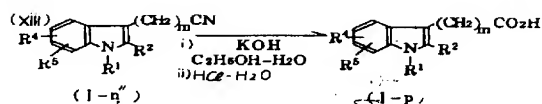
〔式中、 R^1 は水素原子、低級アルキル基またはハ

-18-

ロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基を
表わし、 R^2 はヒドロキシ基、カルボキシ基または
アミノ基で置換されたフェニル基である場合を
除いて一般式(1)におけると同じ意味を有し、 R^3
は低級アルキルカルボニル基、低級アルコキシカ
ルボニル基、低級アルコキシカルボニル基および
シアノ基で置換された低級アルキル基を表わし、
 R^4 および R^5 は各々アミノ基である場合を除いて一
般式(1)におけると同じ意味を有する。

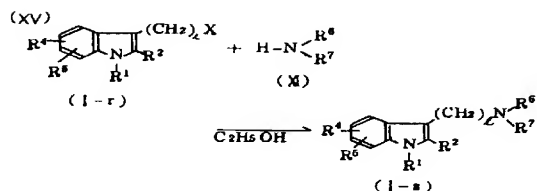


〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式(1-e')に
おけると同じ意味を有し、 R^6 は低級アルキル基を
表わす。〕

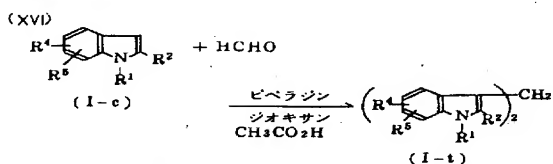


〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式(1-c')に

-19-



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は一般式(1-e)におけると同じ意味を有し、Xはハロゲン原子を表わす。〕

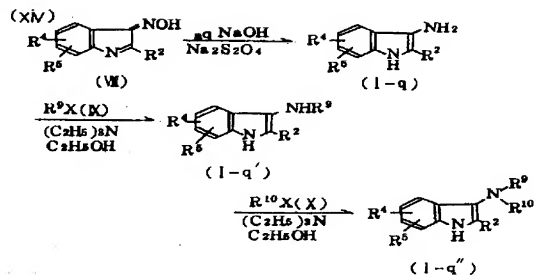


〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 は一般式(1)におけると同じ意味を有する。〕

上記方法(i)は、一般式(II)で示されるヒドラ
ジンと一般式(III)で示されるケトン例えば(4)酸
性またはアルカリ性条件下含水エタノール中で

-21-

おけると同じ意味を有し、 m は1または2の整数
を表わす。〕



〔式中、 R^2 、 R^4 および R^5 はアミノ基およびアミ
ノ基を有する基である場合を除いて一般式(1)にお
けると同じ意味を有し、 R^9 および R^{10} は同一また
は異なり各々低級アルキル基またはベンジル基を
表わし、Xはハロゲン原子を表わす。〕

-20-

反応させるか、(b)脱水条件下でベンゼン中で加熱
還流させるか、(c)ジグライム中で加熱還流させる
等の方法により一般式(M)で示されるヒドラゾン
を得、次いで該ヒドラゾンをポリリン酸の存在下
に加熱することにより一般式(1-a)で示される
インドール系化合物を得たのち、該インドール系
化合物にジメチルホルムアミド中塩基の存在下に
一般式(V)で示されるアルキル化剤またはアシル
化剤を作用させることにより行なわれる。方法(III)
は一般式(1-c)で示されるインドール系化合物
を塩化メチレン中でN-クロロコハク酸イミドと
反応させることにより行なわれる。方法(III)は一
般式(1-c)で示されるインドール系化合物をジ
オキサンと酢酸の混合液中、室温でマンニツヒ反
応に供することにより行なわれる。方法(IV)は一
般式(1-c)で示されるインドール系化合物をメ
タノール水溶液中、室温でチオ尿素、ヨウ素およ
びヨウ化カリウムとともに攪拌することにより行
なわれる。方法(V)は一般式(1-c')で示される
インドール系化合物をベンゼン、トルエン、エテ

-22-

ルエーテル、テトラヒドロフランなどの溶媒中、好ましくはベンゼン中で亜硝酸ローアミルで処理することにより行なわれる。方法(VI)は一般式(I-e)で示されるインドール系化合物をピルスマイヤー反応に供することにより行なわれる。方法(VII)は一般式(I-b)で示されるインドール系化合物を1-ニトロプロパンと酢酸の混合液中、リン酸水素ニアンモニウムとともに加熱還流することにより行なわれる。方法(VIII)は一般式(I-b)で示されるインドール系化合物と4-ニトロフェニルヒドラジン塩酸塩とをエタノール水溶液中、室温で攪拌することにより行なわれる。方法(IX)は、一般式(I-b')で示されるインドール系化合物とニトロメタンとを酢酸アンモニウム存在下で反応させて3-(2-ニトロビニル)インドール類を得、次いで該インドール類をエチルエーテル中、水酸化リチウムアルミニウムで還元することにより行なわれる。方法(X)は、一般式(I-b')で示されるインドール系化合物をエタノール中、水酸化ホウ素ナトリウムで還元して一般式

-23-

(I-1)で示されるインドール系化合物を得、次いで該インドール系化合物を一般式(V)で示されるアルコール中、水酸化ナトリウムで処理することにより行なわれる。方法(XI)は一般式(I-g)で示されるインドール系化合物にエチルエーテル中、グリニャール試薬を作用させてインドール系化合物のグリニャール化合物を得、次いで該グリニャール化合物を一般式(VII)で示されるクロライドと縮合させることにより行なわれる。方法(XII)は一般式(I-n)で示されるインドール系化合物をエタノール水溶液中、水酸化カリウムとともに加熱還流することにより行なわれる。方法(XIII)は一般式(I-n')で示されるインドール系化合物を上記方法(XII)と同様にして水酸化カリウムで加水分解することにより行なわれる。方法(XIV)は、一般式(VIII)で示される3,4-インドール-3-オキシム類を水酸化ナトリウムのエタノール水溶液中、加熱還流下でナトリウムハイドロサルファイトで処理することにより一般式(I-q)で示されるインドール系化合物を得たのち、該インドール系化

-24-

合物をトリエチルアミンを含むエタノール中、一般式(X)で示されるハライドと縮合させることにより一般式(I-q')で示されるインドール系化合物を得、次いで必要に応じて一般式(X)で示されるハライドと縮合させることにより行なわれる。方法(XV)は一般式(I-e)で示されるインドール系化合物と一般式(XI)で示されるアミン類をエタノール中で攪拌することにより行なわれる。方法(XVI)は、一般式(I-e)で示されるインドール系化合物をピペラジンの存在下、ジオキサソと酢酸の混合液中、室温でマンニツヒ反応に供することにより行なわれる。

本発明の農薬用殺菌剤は一般式(I)で示されるインドール系化合物(1種類または2種類以上)のみから成る場合もあるし、また該インドール系化合物の1種類または2種類以上を農薬製剤上の慣用技術に従つて補助剤を添加するかもしれないし、添加せずして不活性担体とともに粒剤、粉剤、錠剤、水和剤、乳剤、油剤、噴霧剤、煙霧剤などの形態に製剤化されたものである場合もある。不活性担

-25-

体は液体、固体のいずれであつてもよく、液体担体としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン、ソルベントナフサ、クロシン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ピリジン、アセトニトリル、セロソルブ、フロン、ハロゲン化炭化水素、低級脂肪酸エステル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどの一般有機溶媒を、固体担体としてはタルク、クレイ、カオリン、ベントナイト、酸性白土、珪藻土、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、ニトロセルロース、などを挙げることができる。補助剤としては乳化剤、分散剤、分散安定剤を挙げることができる。補助剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、アルキルアリールポリオキシエチレングリコールエーテル、アルキルアリールスルホネート、高級アルコール硫酸エステル、アルキルジメチルベンジルアンモニウムハライドなどの非イオン、アニオン、カチオン系界面活性剤、リグ

-26-

ニンスルホン酸塩、ステアリン酸塩、ポリビニルアルコール、CMC、澱粉、アラビアゴムなどを示すことができるが、これらに限定されるものではない。

上記一般式(1)で示されるヒドラゾン系化合物の製剤中における配合割合は必要に応じて適宜加減されるが、通常粉剤、粒剤、錠剤または油剤とする場合、活性成分として0.1~10多程度、また乳剤または水和剤とする場合は10~90多程度が適当である。処理濃度は有用作物の種類、生育状態、気象条件、病害の発生程度またはその傾向その他の条件によつて変動するが液剤の場合活性成分として通常500~2000 ppmの濃度で処理される。

また、本発明の農薬用殺菌剤は活性成分の効能に著しい影響を与えない範囲内で、肥料、土壌改良剤、殺虫剤、殺菌剤、除草剤の1種類または2種類以上配合することまたはこれらと併用することができる。

本発明の農薬用殺菌剤は各種植物病害に対し

-27-

合成例 1

2-(2-ビリジル)インドール〔化合物(43)〕の合成

2-アセチルビリジン5gのエタノール3mlの溶液にフェニルヒドラジン4.47gを加え、約90℃で1時間加熱した。放冷後、反応混合物をエタノールで再結晶することにより2-アセチルビリジン フェニルヒドラゾンを7.3g得た。次いで、2-アセチルビリジン フェニルヒドラゾン1.5gをポリリン酸4.5gに加えて180~190℃の温度に加熱し、そのまま約5分間攪拌した。放冷後、反応混合物を希水酸化ナトリウム水溶液に投じ、酢酸エチルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、溶液を留去し、得られた残液をベンゼンで再結晶することにより2-(2-ビリジル)インドール〔融点154℃〕を1.1g得た。

合成例1と同様な方法により化合物(41)~(44)、(47)、(49)、(53)、(56)および(72)を得た。

-29-

特開昭55-151505(8)

て顕著な防除効果を発揮する。本発明の農薬用殺菌剤は水稻、畑作物、果樹、園芸作物、林業苗木および木材を病害菌の攻撃から保護するために適用される。例えば、栽培稲作の最重要病害とされているイモチ病菌による稲イモチ病および従来防除困難とされている稲ゴマハガレ病菌による穂枯症状から穂体を持続的に保護することができる。その他、稲のモンガレ病、キヌウリのウドンコ病、タンソ病、ベト病、はくさいのナンブ病、いんげんのキンカク病、小麦のアカサビ病など各種植物病原菌を防除することができる。また本発明の農薬用殺菌剤の施用に当り、有用作物に対する薬害作用が実用濃度範囲内では観察されないことは大きな利点である。

以下に、本発明の農薬用殺菌剤の有効成分化合物の合成例、実施例および試験例を示す。なお実施例中、「部」は重量部を意味する。化合物番号は前記した一般式(1)で示されるインドール系化合物の代表例(i)~(n)に相当する。

-28-

合成例 2

3-クロル-2-フェニルインドール〔化合物(45)〕の合成

2-フェニルインドール1.5gの塩化メチレン100mlの溶液にN-クロルコハク酸イミド1.1gと少量の過酸化ベンゾイルを加え、5時間加熱還流した。放冷後、反応混合物にエタノール100mlを加え、有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、溶液を留去し、得られた残液をベンゼンで再結晶することにより3-クロル-2-フェニルインドール〔融点87℃〕を0.7g得た。

合成例 3

3-ホルミル-2-フェニルインドール〔化合物(42)〕の合成

2-フェニルインドール4.5gのジメチルホルムアミド5mlの溶液に水浴下、オキシ塩化リン3.6gを滴下したのち、約50℃で2時間攪拌し、次いで室温で1時間攪拌した。反応混合物を水に投じ、希水酸化ナトリウム水溶液で中和したの

-30-

ち、析出した結晶を濾別し、この結晶をベンゼンで再結晶することにより3-ホルミル-2-フェニルインドール〔融点253℃〕を3.6g得た。

合成例4

3-ニトロ-2-フェニルインドール〔化合物(40)〕の合成

ベンゼン370mlに亜硝酸アミル9gを加え、次いで2-フェニルインドール3gを加えて6時間加熱還流した。放冷後、反応混合液をその半分の容量に減圧濃縮し、析出した結晶を濾別することにより3-ニトロ-2-フェニルインドール〔融点241℃〕を2.1g得た。

合成例5

3-シアノ-2-フェニルインドール〔化合物(41)〕の合成

合成例3と同様な方法で得た3-ホルミル-2-フェニルインドール2.2g、リン酸水素ニアンモニウム7g、1-ニトロプロパン30mlおよび酢酸10mlの混合液を15時間加熱還流した。反応終了後、反応混合液から減圧下に溶媒を留去し、

-31-

その残渣に水を加え、析出する結晶を濾過した。この結晶をアセトンとベンゼンの混合溶液で再結晶することにより3-シアノ-2-フェニルインドール〔融点243℃(分解)〕を1.1g得た。

合成例6

3-エトキシカルボニル-2-フェニルインドール〔化合物(44)〕の合成

窒素雰囲気下、ヨウ化エチル6gとマグネシウム0.9gとを乾燥エーテル20ml中で反応させてグリニャール試薬を合成し、これに2-フェニルインドール5gの乾燥エーテル50ml溶液を滴下し、そのまま室温で2時間攪拌した。次いで、反応混合物を氷冷しつつ、これにクロルギ酸エチル3.1gの乾燥エーテル10mlの溶液を滴下したのち、室温で2時間攪拌し、次いで加熱還流下に30分間攪拌した。放冷後、反応混合物を希酢酸水溶液に投じ、エーテルで抽出した。エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、減圧下にエーテルを留去し、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにより分離精製して3-エト

-32-

キシカルボニル-2-フェニルインドール〔融点158℃〕を3.1g得た。

合成例6と同様な方法により化合物(43)、(44)、(46)および(44)を得た。

合成例7

3-カルボキシル-2-フェニルインドール〔化合物(45)〕の合成

合成例6と同様な方法で得た3-エトキシカルボニル-2-フェニルインドール2gを水酸化ナトリウム0.5gを含むエタノール20mlおよび水20mlの混合溶液に加え、2時間加熱還流した。放冷後、反応混合液に希硫酸水溶液を加えて系全体を酸性とし、析出する結晶を濾過した。この結晶をベンゼンで再結晶することにより3-カルボキシル-2-フェニルインドール〔融点168℃〕を1.1g得た。

合成例7と同様な方法により3-シアノメチル-2-フェニルインドール〔化合物(44)〕および3-(2-シアノエチル)-2-フェニルインドール〔化合物(44)〕からそれぞれ対応する3-カル

-33-

ボキシルメチル-2-フェニルインドール〔化合物(46)〕および3-(2-カルボキシエチル)-2-フェニルインドール〔化合物(44)〕を得た。

合成例8

ヨウ化S-(2-フェニルインドール-3-イル)イソチオウロニウム〔化合物(46)〕の合成

2-フェニルインドール2.4g、チオ尿素0.95g、ヨウ素3.2gおよびヨウ化カリウム2.1gをメタノール50mlおよび水30mlの混合液に加え、室温で一晩攪拌した。次いで、反応混合液より溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣をアセトンで洗滌することによりヨウ化S-(2-フェニルインドール-3-イル)イソチオウロニウム〔融点237℃(分解)〕を1.7g得た。

合成例9

3-アミノ-2-フェニルインドール〔化合物(48)〕の合成

2-フェニル-3H-インドール-3-オンオキシム4gのエタノール12mlおよび2N-水酸化ナトリウム水溶液25mlの混合溶液に加熱還流

-34-

下、ナトリウムヒドロサルファイト 8.1 g を少量ずつ加えたのち、2 時間加熱還流を続けた。放冷後、反応混合液に水を加え、析出する結晶を濾別し、この結晶を水洗したのち、トルエンで再結晶することにより 3-アミノ-2-フェニルインドール〔融点 180℃〕を 3.3 g 得た。

合成例 10

3-(4-ニトロフェニルヒドラゾノメチル)-2-フェニルインドール〔化合物(48)〕の合成

合成例 3 と同様な方法で得た 3-ホルミル-2-フェニルインドール 1 g のエタノール 15 ml および酢酸 15 ml の混合溶液に室温で 4-ニトロフェニルヒドラジン塩酸塩 0.86 g のエタノール 5 ml および水 3 ml の混合溶液を加え、そのまま 3 時間攪拌を続けた。析出した結晶を濾別し、水洗することにより 3-(4-ニトロフェニルヒドラゾノメチル)-2-フェニルインドール〔融点 279℃(分解)〕を 1.4 g 得た。

-35-

析出する結晶を濾別し、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより 3-カルバモイルメチル-2-フェニルインドール〔融点 138℃〕を 0.6 g 得た。

合成例 13

3-(N,N-ジエチルカルバモイルメチル)-2-フェニルインドール〔化合物(50)〕の合成

2-フェニルインドール-3-酢酸 2 g、トリエチルアミン 0.8 g およびジエチルアミン 4 g の乾燥ベンゼン 30 ml 溶液にクロルギ酸エチル 0.81 g の乾燥ベンゼン 10 ml 溶液を攪拌下に室温で滴下したのち、1 時間加熱還流した。放冷後、反応混合液にエチルエーテル 100 ml を加え、有機層を水洗したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、次いで減圧下に溶媒を留去し、得られた残液を酢酸エチルで再結晶することにより 3-(N,N-ジエチルカルバモイルメチル)-2-フェニルインドール〔融点 114℃〕を 1.2 g 得た。

合成例 14

ビス(2-フェニルインドール-3-イル)メ

-37-

合成例 11

3-ジエチルアミノメチル-2-フェニルインドール塩酸塩〔化合物(51)〕の合成

ジエチルアミン 2.8 g と 3,7-多ホルマリン 2.9 g の酢酸 10 ml およびジオキサン 10 ml の混合溶液に氷冷下、2-フェニルインドール 3.6 g を少量ずつ約 5 時間で加えたのち、室温で一晩攪拌した。次いで反応混合液を 1 N-塩酸 120 ml に加え、エチルエーテルで洗滌した。水層に含まれる結晶を濾別することにより 3-ジエチルアミノメチル-2-フェニルインドール塩酸塩〔融点 170℃(分解)〕を 1.2 g 得た。

合成例 11 と同様な方法により化合物 (50)、(52) および (53) を得た。

合成例 12

3-カルバモイルメチル-2-フェニルインドール〔化合物(57)〕の合成

2-フェニルインドール-3-酢酸 1.2 g および尿素 1.2 g のエタノール 50 ml 溶液を 3 時間加熱還流した。放冷後、反応混合液を水に投じ、

-36-

タン〔化合物(59)〕の合成

ビベラジン 2.7 g と 3,7-多ホルマリン 2.5 g の酢酸 17 ml およびジオキサン 17 ml の混合溶液に氷冷下、攪拌しながら 2-フェニルインドール 3 g を少量ずつ加えたのち、室温で一晩攪拌を続けた。次いで、反応混合液を水にあげ、炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、析出する結晶を濾別してビス(2-フェニルインドール-3-イル)メタン〔融点 184℃〕を 1.8 g 得た。

合成例 15

3-ヒドロキシメチル-2-フェニルインドール〔化合物(61)〕および 3-エトキシメチル-2-フェニルインドール〔化合物(62)〕の合成

合成例 3 と同様な方法で得た 3-ホルミル-2-フェニルインドール 2.3 g の乾燥エタノール 75 ml 溶液に加熱還流下、水素化ホウ素ナトリウム 0.76 g を加えたのち約 5 分間加熱還流を続けた。放冷後、反応混合液より減圧下に溶媒を留去し、その残液を 1 当量水酸化ナトリウム水溶液約 50 ml に加え、エチルエーテルで抽出した。エー

-38-

テル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、エーテルを留去し、得られた残渣をベンゼンとn-ヘキサンとの混合溶液で再結晶することにより3-ヒドロキシメチル-2-フェニルインドール〔融点129℃〕を1.8g得た。

3-ヒドロキシメチル-2-フェニルインドール0.56gを水酸化ナトリウム0.1gを含む乾燥エタノール50mlに加え、24時間加熱還流した。放冷後、反応混合液より溶媒を留去し、得られた残渣を昇華することにより3-エトキシメチル-2-フェニルインドール〔融点115℃〕を0.3g得た。

合成例16

3-(2-アミノエチル)-2-フェニルインドール〔化合物(66)〕の合成

合成例3と同様な方法で得た3-ホルミル-2-フェニルインドール2.2gおよび酢酸アンモニウム2.6gをニトロメタン50mlに加え、3時間加熱還流した。放冷後、析出する結晶を濾別し、水洗したのち、減圧下で乾燥することにより3-

-39-

(2-ニトロビニル)-2-フェニルインドールを2.1g得た。次いで、窒素雰囲気下、3-(2-ニトロビニル)-2-フェニルインドール2.1gを水酸化リチウムアルミニウム2.6gのエーテル50mlの溶液に少量ずつ滴下した(発熱してエーテルは遊逸する)。1時間加熱還流を続けたのち、室温で1時間攪拌した。反応混合液に水10mlを加え、次いで10%水酸化ナトリウム水溶液10mlを少しずつ加えたのち、固形物を濾別し、エーテルで洗滌した。エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去し、得られた残渣をクロロホルムとn-ヘキサンの混合液で再結晶することにより3-(2-アミノエチル)-2-フェニルインドール〔融点67℃〕を1.3g得た。

合成例17

3-(3-ジエチルアミノプロピル)-2-フェニルインドール〔化合物(67)〕の合成

3-(3-ブロムプロピル)-2-フェニルインドール2gおよびジエチルアミン5mlの乾燥エ

-40-

タノール50mlの溶液を室温で15日間攪拌した。反応混合液より減圧下に溶媒およびジエチルアミンを留去し、得られた残渣にエタノール50mlを加えてその残渣を溶解したのち、この溶液に乾燥塩化水素ガスを吹き込んだ。析出する3-(3-ジエチルアミノプロピル)-2-フェニルインドール塩酸塩を濾別し、このインドール塩酸塩に水を加え、得られた水溶液を炭素水素ナトリウム水溶液で中和して、析出する結晶を濾別した。この結晶をリグロインで再結晶することにより3-(3-ジエチルアミノプロピル)-2-フェニルインドール〔融点72℃〕を0.6g得た。

合成例17と同様な方法により(66)、(67)および(71)を得た。

合成例18

1-(4-クロルベンジル)-2-フェニルインドール〔化合物(74)〕の合成

窒素雰囲気下、水酸化カリウム1.4gのジメチルホルムアミド15mlの溶液に2-フェニルインドール3.2gを加え、100℃で1時間攪拌した。

-41-

放冷後、反応混合液に4-クロルベンジルブロマイド2.6gを徐々に加え、室温で1日間攪拌し、次いで80℃で2時間攪拌した。放冷後、反応混合液を水に投じ、析出する結晶を濾別し、この結晶をエタノールで再結晶することにより1-(4-クロルベンジル)-2-フェニルインドール〔融点124℃〕を3.7g得た。

合成例18と同様な方法により化合物(73)を得た。

合成例19

1-ベンゾイル-2-フェニルインドール〔化合物(75)〕の合成

ナトリウムハイドライド(50%含量)1.44gの乾燥ジメチルホルムアミド40mlの溶液に氷浴下、2-フェニルインドール5.8gの乾燥ジメチルホルムアミド20mlの溶液を滴下したのち、室温で30分間攪拌した。次いで、反応混合液にベンゾイルクロライド4.2gの乾燥ジメチルホルムアミド20mlの溶液を徐々に滴下し、室温で4時間攪拌した。反応混合液を氷水にあげ、析出する結晶を濾別し、この結晶にエーテルを加え、得

-42-

られたエーテル溶液を活性アルミナカラムに通した。溜出したエーテル溶液より減圧下にエーテルを留去し、得られた残液をエタノールで再結晶することにより1-ベンジル-2-フェニルインドール〔融点114℃〕を2.1g得た。

合成例20

1-アセチル-2,3-ジフェニルインドール

〔化合物(76)〕の合成

2,3-ジフェニルインドール2.7gを無水酢酸50mlおよびピリジン5mlの混合液に加え16時間加熱回流した。放冷後、反応混合液を水に投じ、析出した結晶を濾別し、この結晶をエタノールで再結晶することにより1-アセチル-2,3-ジフェニルインドール〔融点137℃〕を2.1g得た。

合成例21

3-ベンジルアミノ-2-フェニルインドール

〔化合物(77)〕の合成

合成例9と同様な方法で得た3-アミノ-2-フェニルインドール1gおよびトリエチルアミン1mlの乾燥エタノール30mlの溶液に室温でベン

ジプロマイド0.82gを加え、2時間加熱回流した。反応混合液を水にかけ、エーテルエーテルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち溶媒を留去した。得られた残液をシリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより3-ベンジルアミノ-2-フェニルインドール〔融点91℃〕を0.6g得た。

実施例1

水和剤

化合物(1)	50部
アルキル硫酸ソーダ	5部
珪酸土	45部

を均一に混合粉砕して有効成分50部の水和剤とし、使用に際しては水で所定の濃度に希釈して散布する。

実施例2

乳剤

化合物(1)	20部
キシレン	40部
シクロヘキサン	35部

-44-

ポリオキシエタレンフェニルエーテル 5部
を混合溶解して有効成分20部の乳剤とし、使用に際しては水で所定の濃度に希釈して散布する。

実施例3

粉剤

化合物(1)	2部
タルク	98部

を均一に混合粉砕して有効成分2部の粉剤とし、使用に際してはそのまま散布する。

試験例1

キュウリのウドンコ病に対する防除試験

播種後約13日間生育させたキュウリの幼苗(品種:相模半白)に実施例1と同様にして製造した水和剤の所定濃度液を接種箱内で噴霧散布し、その薬液が乾燥したのち、ウドンコ病菌を接種した。接種に際しては、キュウリ・ウドンコ病罹病葉の葉面から毛筆でシャーレ中に落した分生胞子を蒸留水にて、1視野(顕微鏡倍率:150倍)約5個に調整した胞子懸濁液を用いた。接種後の幼苗は隔離された温度調節ビニールハウス内に放

置し、接種後約10日目に罹病数を調査し、防除値を次式に従って算出した。その結果を第1表に示す。なお、各薬剤処理区には10本の幼苗を用いた。

$$\text{防除値} = \left(\frac{\text{無処理区罹病数} - \text{散布区罹病数}}{\text{無処理罹病数}} \right) \times 100$$

第1表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除値(%)	被害
無処理	—	0	—
化合物(1)	1000	100	なし
" (2)	"	100	"
" (3)	"	100	"
" (4)	"	100	"
" (5)	"	100	"
" (6)	"	99	"
" (7)	"	99	"
" (8)	"	100	"
" (9)	"	91	"
" (10)	"	95	"
" (11)	"	87	"
" (12)	"	100	"
" (13)	"	100	"

-46-

-45-

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害
化合物(14)	1000	100	なし
" (15)	"	95	"
" (16)	"	100	"
" (17)	"	100	"
" (18)	"	100	"
" (19)	"	100	"
" (20)	"	99	"
" (21)	"	100	"
" (22)	"	100	"
" (23)	"	95	"
" (24)	"	92	"
" (25)	"	85	"
" (27)	"	95	"
" (30)	"	100	"
" (31)	"	95	"
" (32)	"	93	"
" (33)	"	93	"
" (37)	"	95	"
" (38)	"	98	"
" (39)	"	100	"
" (43)	"	85	"
" (44)	"	85	"
" (46)	"	90	"

-47-

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害
化合物(47)	1000	100	なし
" (48)	"	100	"
" (49)	"	93	"
" (50)	"	99	"
" (51)	"	93	"
" (52)	"	100	"
" (53)	"	95	"
" (54)	"	100	"
" (55)	"	81	"
" (56)	"	85	"
" (57)	"	90	"
" (58)	"	80	"
" (59)	"	85	"
" (60)	"	95	"
" (61)	"	95	"
" (62)	"	100	"
" (63)	"	95	"
" (64)	"	90	"
" (65)	"	100	"
" (66)	"	95	"
" (67)	"	95	"
" (68)	"	93	"
" (70)	"	92	"

-48-

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害
化合物(71)	1000	93	なし
" (72)	"	96	"
" (75)	"	83	"
" (76)	"	90	"
" (77)	"	95	"
比較対照化合物			
(1)インドール(注1)	1000	47	なし
(2)3-メチルインドール(注2)	"	0	"
(8)3-フェニルインドール(注2)	"	54	"
(4)3-カルボキシルインドール(注3)	"	10	"
(6)3-カルボキシルメチルインドール(注4)	"	7	"
(6)3-(3-カルボキシルプロピル)インドール(注3)	"	0	"
(7)3-シアノメチルインドール(注5)	"	43	"
キノキサリン	60	88	"

-49-

(注1): J. Antibiotics, 第27巻第12号第987
~988頁(1974年)参照

(注2): J. Agric. Food Chem., 第23巻第4号第
785~791頁(1975年)参照

(注3): Meded. Fac. Landbouwwetensch.,
Rijksuniv. Gent., 第38巻第1595 ~
1606頁(1973年)参照

(注4): Can. J. Microbiol., 第15巻第7号第713
~721頁(1969年)参照

(注5): Phytopathol. Z., 第54巻第162~184
頁(1965年)参照

試験例2

キュウリのタンソ病に対する防除試験

播種後約13日間生育させたキュウリの幼苗
(品種: 相模半白)に実施例1と同様にして製造
した水和剤の所定濃度を接種箱内で噴霧散布し、
その薬液が乾燥したのちタンソ病菌を接種した。
接種に際しては、タンソ病菌を予めスリートコー
ン培地で培養し、得られた胞子を蒸留水にて1視
野(顕微鏡倍率: 150倍)約350個に調整し

-50-

た胞子懸濁液を用いた。接種後の幼苗は温度27℃、湿度70%以上の恒温恒湿箱中に暗黒下一夜静置後、光照射下に3日間放置した。そのうち、キャブワリの幼苗の発病程度を調査し、防除値を試験例1にみけると同様にして算出した。その結果を第2表に示す。なお各薬剤処理区には10本の幼苗を用いた。

第 2 表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除値(%)	薬害
無処理	—	0	—
化合物(1)	1000	97	なし
" (2)	"	81	"
" (4)	"	90	"
" (7)	"	90	"
" (10)	"	89	"
" (18)	"	95	"
" (19)	"	100	"
" (25)	"	92	"
" (28)	"	85	"
" (29)	"	85	"
" (30)	"	87	"
" (34)	"	86	"

-51-

試験例3

稲イモナ病に対する防除試験

播種後(1ポットあたり7粒)約14日間生育させた稲の幼苗(品種:金南風)に実施例1と同様にして製造した水和剤の所定濃度液を散布し、その薬液が乾燥したのちイモナ病菌を稲の幼苗に接種箱内で噴霧接種した。接種に際しては、イモナ病菌を予めもみから培地で約13日間培養し、得られた胞子を蒸留水で1視野(顕微鏡倍率:150倍)約30個に調整した胞子懸濁液を用いた。接種後の幼苗は温度27℃、湿度90%以上の恒温恒湿箱中に暗黒下2日間静置後ガラス皿室中に3日間放置した。そのうち稲の幼苗の発病程度を調査し、防除値を次式に従って算出した。その結果を第3表に示す。

$$\text{防除値} = \left\{ 1 - \left(\frac{\text{処地区病斑数}}{\text{無処地区病斑数}} \right) \right\} \times 100$$

-53-

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除値(%)	薬害
化合物(20)	1000	93	なし
" (36)	"	88	"
" (37)	"	87	"
" (38)	"	95	"
" (39)	"	94	"
" (47)	"	94	"
" (48)	"	95	"
" (50)	"	95	"
" (51)	"	92	"
" (52)	"	99	"
" (53)	"	83	"
" (54)	"	94	"
" (60)	"	90	"
" (62)	"	93	"
" (65)	"	92	"
" (72)	"	83	"
比較対照化合物			
対照化合物(1)	1000	56	なし
" (2)	"	33	"
" (8)	"	51	"
" (4)	"	37	"
" (5)	"	11	"
" (6)	"	0	"
" (7)	"	14	"
T P N	1250	86	"

-52-

第 3 表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除値(%)	薬害
無処理	—	0	—
化合物(1)	1000	85	なし
" (20)	"	85	"
" (41)	"	100	"
" (42)	"	93	"
" (44)	"	95	"
" (46)	"	100	"
" (47)	"	100	"
" (48)	"	100	"
" (50)	"	85	"
" (64)	"	100	"
" (75)	"	100	"
" (76)	"	100	"
比較対照化合物			
対照化合物(1)	1000	0	なし
" (2)	"	60	"
" (3)	"	0	"
" (5)	"	65	"
" (6)	"	60	"
プラストサイジンD	20	97	"

-54-

試験例 4

根ゴマハガレ病に対する防除試験

播種後(1ポットあたり7粒)約14日間生育させた種々の幼苗(品種:金剛丸)に実施例1と同様に製造した水和剤の所定濃度を接種箱内で噴霧散布し、その薬液が乾燥したのちゴマハガレ病菌を種々の幼苗に接種した。接種に際しては、ゴマハガレ病菌を予めポタト・デキストロース寒天培地で10日間培養し、得られた胞子を蒸留水で1視野(顕微鏡倍率:150倍)約10個に調整した胞子懸濁液を用いた。接種後の幼苗は温度27℃、湿度90%以上の恒温恒湿箱中に放置し、接種後2日目に発病程度を調査し、防除値を次式に従って算出した。その結果を第4表に示す。

$$\text{防除値} = \left\{ 1 - \left(\frac{\text{処理区病斑数}}{\text{無処理区病斑数}} \right) \right\} \times 100$$

-55-

試験例 5

ハクサイのナンブ病に対する防除試験

ダイコンを直径1.5cm、高さ1cmの円筒形のディスクにうち抜き、予め準備した供試薬液中に約1時間浸漬したのち、ハクサイ・ナンブ病菌(Erwinia Carotovora)を接種した。上記のように処理したダイコンを湿気を保つた状態で約27℃に調整された恒温室に放置した。接種後24時間目に取出し、流水で腐敗部を除去したのち、残った固形部分を下記の判定基準に従って調査し、その防除値を算出した。その結果を第5表に示す。

判定基準

0 ... 残全部	1	(ダイコン・ディスク数)
		(n1)
1 ...	# 1 ~ 3/4	(n2)
2 ...	# 3/4 ~ 1/2	(n3)
3 ...	# 1/2 ~ 1/4	(n4)
4 ...	# 1/4 ~ 0	(n5)
5 ...	# 0	(n6)

-57-

第 4 表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除値(%)	薬害
無処理	—	0	—
化合物(1)	1000	87	なし
" (18)	"	91	"
" (19)	"	95	"
" (20)	"	90	"
" (40)	"	89	"
" (46)	"	100	"
" (47)	"	95	"
" (49)	"	95	"
" (50)	"	95	"
" (54)	"	90	"
" (55)	"	95	"
" (56)	"	90	"
" (58)	"	95	"
" (73)	"	81	"
" (74)	"	85	"
比較対照化合物			
対照化合物(1)	1000	39	なし
" (2)	"	45	"
" (8)	"	40	"
" (4)	"	4	"
" (5)	"	56	"
" (6)	"	36	"
ジネブ	1200	85	"

-56-

$$\text{防除値} = \left\{ 1 - \frac{\text{処理区} (0 \times n_1 + 1 \times n_2 + 2 \times n_3 + 3 \times n_4 + 4 \times n_5 + 5 \times n_6)}{\text{無処理区} (0 \times n_1 + 1 \times n_2 + 2 \times n_3 + 3 \times n_4 + 4 \times n_5 + 5 \times n_6)} \right\} \times 100$$

第 5 表

供試化合物	散布濃度(ppm)	防除値(%)	薬害
無処理	—	0	—
化合物(50)	1000	90	なし
" (55)	"	100	"
" (58)	"	90	"
" (75)	"	85	"
比較対照化合物			
ストレプトマイシン	200	73	"

特許出願人 株式会社 クラレ
同 理 化 学 研 究 所
代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

-58-

手続補正書(自発)

昭和54年11月16日

特許庁長官 川原 龍 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許願第59473号

2. 発明の名称

インドール系農薬用殺菌剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
食数市酒造1621番地
(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 岡 林 次 男 (ほか1名)

4. 代理人

食数市酒造青江山2045の1
株式会社 クラレ 内
電話 食数 0864(23)2271(代表)
(6747) 上 本 多 堅
(東京連絡先)
株式会社クラレ特許部
電話 東京 03(277)3182

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第5頁第19行～第6頁第1行における
「 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 がアミノ基またはアミノ基を有する場合」を
「 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 がアミノ基を表わすかまたはアミノ基を有する基を表わす場合」に訂正する。
- (2) 明細書第27頁第5行における「ヒドラゾン系化合物」を「インドール系化合物」に訂正する。

以上

